

NOVEL SULFUR-CONTAINING AROMATIC (METH)ACRYLATE

B4

Patent number: JP63316766
Publication date: 1988-12-26
Inventor: IMAI MASAO; others: 02
Applicant: MITSUI TOATSU CHEM INC
Classification:
- International: C07C153/11
- european:
Application number: JP19870151476 19870619
Priority number(s):

Abstract of JP63316766

NEW MATERIAL: A compound of the formula (m is 0, 1; R is H, methyl; the positions of the substituents are o-, m- and p-positions in the aromatic ring).

EXAMPLE: m-Xylylenedithiol diacrylate.

USE: It is used in optical parts. The compound is thermally homopolymerized or copolymerized together with unsaturated carboxylic acid esters such as diethylene glycol dimethacrylate, or ethylene glycol dimethacrylate to give a sulfur-containing acrylic or methacrylic resin of high refractive index, as maintaining high Abbe index, compared with conventional resins.

PREPARATION: Esterification reaction between o-xylylenedithiol, m-xylylenedithiol or o-benzenedithiol and acryloyl or methacryloyl chloride is carried out in a solvent such as hexane or benzene in the presence of an acid acceptor such as triethylamine to give the compound of the formula.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-316766

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月26日

C 07 C 153/11
// C 08 F 20/38CGA
MMU

B-7419-4H

8620-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 新規な含硫芳香族(メタ)アクリレート

⑯ 特 願 昭62-151476

⑰ 出 願 昭62(1987)6月19日

⑱ 発 明 者 今 井 雅 夫 神奈川県横浜市瀬谷区橘戸1-11-10
 ⑲ 発 明 者 金 村 芳 信 神奈川県横浜市栄区飯島町2882
 ⑳ 発 明 者 笹 川 勝 好 神奈川県横浜市港北区新吉田町1510
 ㉑ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

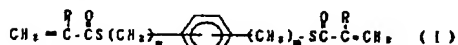
明 和 書

1. 発明の名称

新規な含硫芳香族(メタ)アクリレート

2. 特許請求の範囲

一般式(1)



(式中、mは0または1の整数を表し、Rは水素またはメチル基を表す。また芳香環の置換基の位置はo-位、m-位、p-位を表す。)で表わされる含硫芳香族(メタ)アクリレート。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アクリル樹脂もしくはメタクリル樹脂の原料として有用な新規な含硫芳香族(メタ)アクリレートに関する。

(従来の技術)

エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートは、ポリアクリレートやポリメタクリレート樹脂の改質、すなわち架橋に利用されている。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは、アクリル樹脂やメタクリル樹脂をレンズ用などの光学部品の樹脂として利用することを研究しているが、二官能性モノマー類としてエチレングリコールジアクリレートやジエチレングリコールジメタクリレートを用いると高屈折率は望めず、また一官能性モノマーとしてベンゼンチオールアクリレート、β-ナフタレンチオールメタクリレートを他の二官能性モノマー類と共重合させ得られる樹脂は可視光内での屈折率の分散が大きく(アッペ数が小さく)利用価値が小さい。

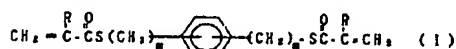
(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、分散を小さく維持しながら屈折率の高度な樹脂を得るため含硫二官能性モノマーの研究を鋭意行った。

その結果、含硫芳香族(メタ)アクリレートを用いることにより、この目的を達成し得ることを見出し、本発明に到った。

すなわち、本発明は、アクリル樹脂もしくはメタクリル樹脂の原料として有用な、新規な一般式(1)で表される含硫芳香族(メタ)アクリレートを提供するものである。

一般式(1)



(式中、mは0または1の整数を表し、Rは水素またはメチル基を表す。また芳香環の置換基の位置はo-位、m-位、p-位を表す。)

本発明の新規な含硫芳香族(メタ)アクリレートとは具体的には、o-キシリレンジチオールジアクリレート、o-キシリレンジチオールジメタクリレート、m-キシリレンジチオールジアクリレート、m-キシリレンジチオールジメタクリレート、p-キシリレンジチオールジアクリレート、p-キシリレンジチオールジメタクリレート、o-ベンゼンジチオールジアクリレート、o-ベンゼンジチオールジメタクリレート、m-ベンゼンジチオールジアクリレート、m-ベンゼンジチオールジメタクリレ

ート、p-ベンゼンジチオールジアクリレートおよびp-ベンゼンジチオールジメタクリレート等が例示される。

これらの化合物はo-キシリレンジチオール、m-キシリレンジチオール、p-キシリレンジチオール、o-ベンゼンジチオール、m-ベンゼンジチオールまたはp-ベンゼンジチオールとアクリル酸クロライドまたはメタクリル酸クロライドとを、溶媒中で塩酸捕集剤の存在下でエステル化反応を行うことにより得られる。

すなわち、合成反応は溶媒、たとえばヘキサン、ベンゼン、トルエン、クロロホルムなどのような原料類と反応性を有しない溶媒中、原料のo-キシリレンジチオール、m-キシリレンジチオール、p-キシリレンジチオール、o-ベンゼンジチオール、m-ベンゼンジチオールまたはp-ベンゼンジチオール1モルに対してアクリル酸クロライドまたはメタクリル酸クロライド2~2.5モルを加え反応液温を-10℃~30℃、好ましくは-10℃~0℃に保ちトリエチルアミンのような塩酸捕集剤を加

えて反応を進める。反応終了後、反応液を希アルカリ水溶液、次いで水で洗浄し溶媒を留去して、本発明の含硫芳香族(メタ)アクリレートを得ることができる。

(作 用)

本発明の含硫芳香族(メタ)アクリレートは単独またはジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートなどの不飽和カルボン酸エステルとともに、加熱重合させることにより従来のジエチレングリコールジアクリレートやエチレングリコールジアクリレートをを用いた樹脂に比べ高度のアップ数を維持しながら高い屈折率を有する含硫アクリル樹脂または含硫メタクリル樹脂を得ることができ、光学部品用に有用である。

(以下余白)

(実施例)


以下、実施例を示す。実施例中の部は重量部を示す。

実施例1

m-キシリレンジチオール 11.1部、クロロホルム 200部、アクリル酸クロライド 13.6部を混合し反応液温-5℃に保ちながらトリエチルアミン 15.4部を15分かけて滴下した。滴下終了後、5%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、水洗浄しクロロホルム層を溜縮した。溜縮物はクロマトグラム法で精製して、無色のシロップ状のm-キシリレンジチオールジアクリレート2.7部を得た。

| | C | H | S |
|---|-------|------|-------|
| 元素分析値(X) | 59.71 | 4.76 | 22.10 |
| 計算値(X) | 60.40 | 5.07 | 23.03 |
| (C ₁₁ H ₁₂ O ₂ S ₂ として) | | | |

NMR δ_{CDCl₃}


| | |
|---------------------------------------|--|
| δ = 4.08 (s, 4H, -CH ₂ S-) | 5.65 (m, 2H, =CH-) |
| 6.30 (m, 4H, CH ₂ =) | 7.20 (s, 4H, ) |

実施例 2

p-ベンゼンジチオール 9.2部、クロロホルム 200部、アクリル酸クロライド13.6部を混合し反応液温-10℃に保ちながらトリエチルアミン15.4部を10分かけて滴下した。滴下終了後、5%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、水洗浄しクロロホルム層を揮発した。濃縮物はクロマトグラム法で精製して、無色のシロップ状のp-ベンゼンジチオールジアクリレート1.6部を得た。融点は66~68℃であった。

| | C | H | S |
|---|-------|------|-------|
| 元素分析値(X) | 57.57 | 3.71 | 25.02 |
| 計算値(X) | 57.58 | 4.03 | 25.62 |
| (C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S ₂ として) | | | |


NMR δ_{CDCl₃}

δ = 5.78(m, 2H, =CH-) 6.40(m, 4H, -CH₂-)
7.50(s, 4H, )

実施例 3

実施例 1 の m-キシリレンジチオール11.1部をp-

NMR δ_{CDCl₃}


δ = 5.80(m, 2H, =CH-) 6.42(m, 4H, CH₂-)
7.54(m, 4H, )

実施例 5

実施例 1 のアクリル酸クロライド13.6部をメタクリル酸クロライド14.1部に、反応液温-5℃を-10℃に代える以外は実施例 1 と同様に行い無色のシロップ状のm-キシリレンジチオールジメタクリレート 1.2部を得た。

| | C | H | S |
|---|-------|------|-------|
| 元素分析値(X) | 62.58 | 5.88 | 21.01 |
| 計算値(X) | 62.71 | 5.92 | 20.93 |
| (C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S ₂ として) | | | |

NMR δ_{CDCl₃}

δ = 2.10(m, 6H, CH₂-) 4.10(s, 6H, CH₂S-)
5.66(m, 2H, =C₂H₃) 6.45(s, 2H, =C₁H₂)
7.32(m, 4H, )


実施例 6

実施例 1 の m-キシリレンジチオール11.1部をo-キシリレンジチオール11.1部に、アクリル酸クロ

キシリレンジチオール11.1部に代える以外は実施例 1 と同様に行い無色固体のp-キシリレンジチオールジアクリレート 3.1部を得た。融点は43~44℃であった。

| | C | H | S |
|---|-------|------|-------|
| 元素分析値(X) | 60.09 | 5.26 | 22.58 |
| 計算値(X) | 60.40 | 5.07 | 23.03 |
| (C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S ₂ として) | | | |

NMR δ_{CDCl₃}

δ = 4.10(s, 4H, -CH₂S-) 5.68(m, 2H, =CH-)
6.25(m, 4H, CH₂-) 7.20(s, 4H, )

実施例 4


実施例 2 の p-ベンゼンジチオール 9.2部をm-ベンゼンジチオール 9.2部に代える以外は実施例 2 と同様に行い、無色のシロップ状のm-ベンゼンジチオールジアクリレート 1.4部を得た。

| | C | H | S |
|---|-------|------|-------|
| 元素分析値(X) | 57.31 | 3.84 | 25.16 |
| 計算値(X) | 57.58 | 4.03 | 25.62 |
| (C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S ₂ として) | | | |

ライド 13.6 部をメタクリル酸クロライド 14.1部に、反応液温-5℃を-10℃に代わる以外は実施例 1 と同様に行い無色のシロップ状のo-キシリレンジチオールジメタクリレート 1.2部を得た。

| | C | H | S |
|---|-------|------|-------|
| 元素分析値(X) | 62.93 | 5.80 | 20.77 |
| 計算値(X) | 62.71 | 5.92 | 20.93 |
| (C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S ₂ として) | | | |

NMR δ_{CDCl₃}


δ = 2.09(s, 6H, -CH₂-) 4.09(s, 4H, -CH₂S-)
5.64(m, 2H, =C₂H₃) 6.43(s, 2H, =C₁H₂)
7.35(m, 4H, )

実施例 7

実施例 2 の p-ベンゼンジチオール 9.2部をm-ベンゼンジチオール 9.2部に、アクリル酸クロライド 13.6 部をメタクリル酸クロライド 14.1部に代える以外は実施例 2 と同様に行い無色のシロップ状のm-ベンゼンジチオールジアクリレート1.0部を得た。

| | C | H | S |
|----------|---|------|-------|
| 元素分析値(%) | 60.12 | 4.96 | 23.23 |
| 計算値(%) | 60.40 | 5.07 | 23.03 |
| | (C ₁₁ H ₁₀ O ₂ S ₂ として) | | |

NMR δ ppm

| | |
|--|--|
| δ = 2.15 (s, 6H, -CH ₃) | 5.75 (m, 2H, -C ₂ H ₂ α) |
| 6.53 (s, 2H, -C ₂ H ₂ β) | 7.35 (m, 4H, ) |

参考例 1

m-キシリレンジチオールジアクリレート42部、ジエチレングリコールジメタクリレート18部およびラウロイルパーオキサイド 0.01 部を混合し均一とした液をガラスモールドとエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガasketで構成されたモールド型中に注入した。次いで最初30℃で重合を開始し6時間後に70℃になるように徐々に温度を上昇させた。更に80℃で2時間重合した後ガasketおよびモールドから重合体を取り出した。重合体は更に90℃で2時間重合した。この重合体は屈折率 1.59、アッペ数 36 であり無色透明で加工性、耐衝撃性も良好であった。

33部とジエチレングリコールジメタクリレート27部にそれぞれ代える以外は参考例1と同様に行い重合体を得た。

参考例 5

参考例1のm-キシリレンジチオールジアクリレート42部とジエチレングリコールジメタクリレート18部をo-キシリレンジチオールジメタクリレート42部とエチレングリコールジメタクリレート18部に代える以外は参考例1と同様に行い重合体を得た。

参考例 6

参考例1のm-キシリレンジチオールジアクリレート42部とジエチレングリコールジメタクリレート18部をm-ベンゼンジチオールジメタクリレート33部とエチレングリコールジメタクリレート27部に代える以外は参考例1と同様に行い重合体を得た。

比較例 1

参考例1のm-キシリレンジチオールジアクリレート42部とジエチレングリコールジメタクリレ

ート42部とジエチレングリコールジメタクリレート18部をp-キシリレンジチオールジアクリレート42部とエチレングリコールジメタクリレート18部に代える以外は参考例1と同様に行い重合体を得た。

参考例 2

参考例1のm-キシリレンジチオールジアクリレート42部とジエチレングリコールジメタクリレート18部をp-キシリレンジチオールジアクリレート42部とエチレングリコールジメタクリレート18部に代える以外は参考例1と同様に行い重合体を得た。

参考例 3 ~ 4

参考例1のm-キシリレンジチオールジアクリレート42部とジエチレングリコールジメタクリレート18部をp-ベンゼンジチオールジアクリレート33部とジエチレングリコールジメタクリレート27部に、またはm-ベンゼンジチオールジアクリレート

ト18部とジエチレングリコールジアクリレート60部単独に代える以外は参考例1と同様に行い重合体を得た。

比較例 2

参考例1のm-キシリレンジチオールジアクリレート42部とジエチレングリコールジメタクリレート18部をベンゼンチオールジアクリレート30部とエチレングリコールジアクリレート30部に、ラウロイルパーオキサイド0.01部をジクミールパーオキサイド0.01部にそれぞれ代える以外は参考例1と同様に行い重合体を得た。

これらの重合体の屈折率、アッペ数、加工性および耐衝撃性の試験結果を表1に示す。

(以下空白)

表 1

| | 含硫芳香族不飽和カルボン酸エステル | 脂肪族不飽和カルボン酸エステル | η_d | ν_α | 加工性 | 耐熱性 |
|-------|----------------------|--------------------|----------|--------------|-----|-----|
| 参考例 1 | m-キシリレンジチオールジアクリレート | ジエチレングリコールジメタクリレート | 1.59 | 36 | ○ | ○ |
| " 2 | p-キシリレンジチオールジアクリレート | エチレングリコールジメタクリレート | 1.59 | 35 | ○ | ○ |
| " 3 | p-キシリレンジチオールジアクリレート | ジエチレングリコールジメタクリレート | 1.60 | 34 | ○ | ○ |
| " 4 | m-ベンゼンジチオールジアクリレート | ジエチレングリコールジメタクリレート | 1.60 | 34 | ○ | ○ |
| " 5 | o-キシリレンジチオールジメタクリレート | エチレングリコールジメタクリレート | 1.58 | 38 | ○ | ○ |
| " 6 | m-ベンゼンジチオールジメタクリレート | エチレングリコールジメタクリレート | 1.60 | 35 | ○ | ○ |
| 比較例 1 | — | ジエチレングリコールジアクリレート | 1.49 | 58 | ○ | ○ |
| " 2 | ベンゼンジチオールジアクリレート | エチレングリコールジアクリレート | 1.59 | 31 | ○ | ○ |

BEST AVAILABLE COPY